

К 70-ЛЕТИЮ КАФЕДРЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ИСКУССТВЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА им. А.Н. БАШКИРОВА

УДК 661.66

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ИЗ ГАЗА ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**А.И. Николаев, доцент, Б.В. Пешнев, профессор***кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия**e-mail: nicolaevai@mail.ru*

Представлены результаты исследований по получению углеродных нановолокон из ацетиленсодержащего газа, образующегося в результате утилизации жидких промышленных органических отходов в процессе электрокрекинга. Показано, что газ электрокрекинга может использоваться для получения углеродных нановолокон. Изменяя условия синтеза и модифицируя исходный катализатор, можно добиться увеличения выхода углеродных нановолокон.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, электрокрекинг, газ электрокрекинга.

Углеродные нановолокна (УНВ) рассматриваются не только как объект исследования для фундаментальной науки, но и как основа для широкого круга прикладных разработок.

Существует несколько способов получения УНВ: испарение графита в электрической дуге, диспропорционирование монооксида углерода и термокаталитическое разложение углеводородов. Последний способ считается наиболее перспективным и имеет большое число вариантов по исполнению [1–5] и использованию различного сырья и катализаторов [6–11].

Применение углеводородов в качестве сырья для получения УНВ позволяет предполагать, что газ, образующийся в результате разложения органического сырья (процесс электрокрекинга) и содержащий ацетилен, водород и газообразные углеводороды, может быть использован для синтеза УНВ. Следует отметить, что сырьем процесса электрокрекинга могут быть жидкие промышленные органические отходы, утилизация которых решает экологическую задачу, а также расширяет сырьевую базу получения УНВ.

Исследования по синтезу УНВ из газа электрокрекинга, содержащего: 17.5% об. C_2H_2 , 55.4% об. H_2 и 27.1% об. – углеводороды CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_4H_{10} , проводились на проточной лабораторной установке в реакторе ссыпного типа [12]. В качестве катализатора (K1) использовался порошок марки ПМ1.

Следует отметить, что получение УНВ из углеводородов сопровождается образованием сажи и пироуглерода. В связи с тем, что в условиях проведения исследований разделить сажу и пироуглерод невозможно, в дальнейшем все формы образующегося углерода, не являющиеся УНВ, обозначаются как пироуглерод.

Для определения выхода пироуглерода и УНВ из газа электрокрекинга, были проведены эксперименты с использованием инертной насадки (кварц) и катализатора K1. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

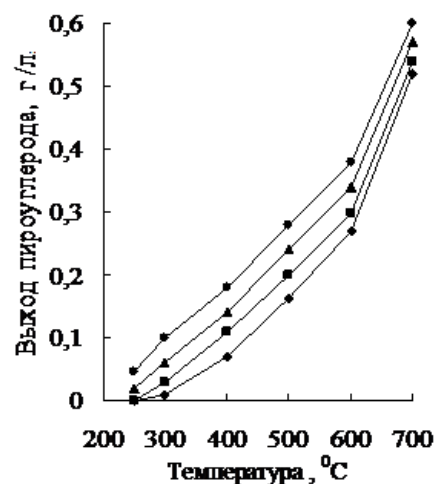


Рис. 1. Зависимость выхода пироуглерода от температуры разложения газа электрокрекинга. Объемная скорость подачи газа, $ч^{-1}$:
-♦- – 1600; -■- – 2000; -▲- – 2500; -●- – 3500.

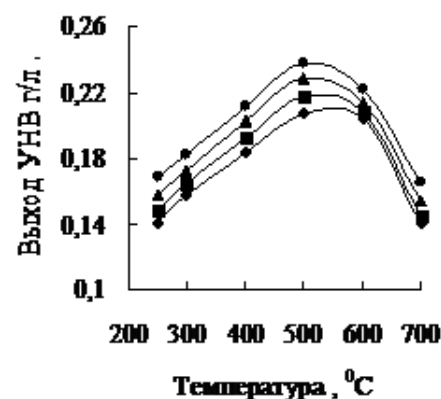


Рис. 2. Зависимость выхода УНВ от температуры их синтеза. Объемная скорость подачи газа, $ч^{-1}$:
-♦- – 1600; -■- – 2000; -▲- – 2500; -●- – 3500.

Видно, что для исследованной области объемных скоростей с увеличением температуры количество образующегося пироуглерода возрастает, а выход УНВ изменяется по экстремальной зависимости. Наибольшее значение выхода УНВ, равное 0.24 г/л, было отмечено

при температуре 500°C и объемной скорости подачи газа 3500 ч^{-1} , наименьшее – 0.14 г/л при температуре 250°C и объемной скорости подачи газа 1600 ч^{-1} .

Следует отметить, что условия, обеспечивающие наибольший выход УНВ, не могут считаться оптимальными для получения продукта. Это обусловлено тем, что образующиеся УНВ загрязнены пироуглеродом.

Для получения УНВ с наибольшей селективностью, процесс необходимо проводить при минимальных температуре и объемной скорости подачи газа, но в этом случае скорость их образования, а соответственно и выход, будет невысоки.

Повысить выход УНВ возможно модификацией катализатора. Были использованы следующие условия модификации катализатора К1:

- термообработка в течение 1 ч при 800°C в инертной среде (катализатор К2);
- УФ-облучение в течение 15 мин, источник генерировал длину волны 254 нм , находясь на расстоянии 5 см от поверхности катализатора (катализатор К3).

В результате модифицирующего воздействия происходило изменение размеров кристаллитов твердой фазы катализатора. Так, для исходного катализатора размеры кристаллитов составили 2467 Å , а для катализаторов К2 и К3 – 2252 и 2063 Å соответственно.

Следует отметить, что уменьшение размера кристаллитов катализатора приводит к увеличению протяженности границ контактов кристаллитов, тем самым повышается «дефектность» кристаллической решетки катализатора.

Результаты использования модифицированных катализаторов для получения УНВ представлены на рис. 3.

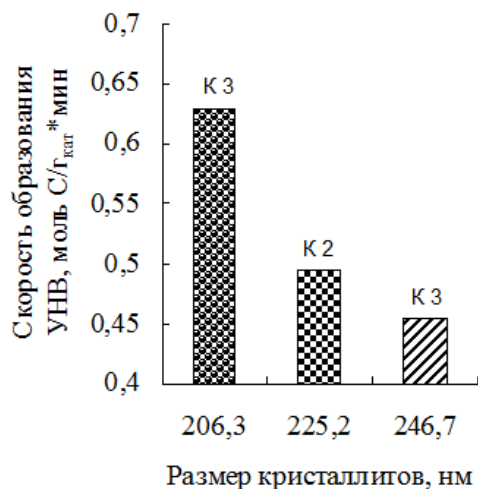


Рис. 3. Влияние размеров кристаллитов катализатора на скорость образования УНВ (400°C , объемная скорость подачи газа 1600 ч^{-1}).

Видно, что модификация катализатора способствует повышению скорости образования УНВ и, тем самым, увеличению их выхода. При этом наибольший выход был отмечен для катализатора К3, который характеризуется наименьшим размером кристаллитов твердой фазы катализатора, т.е. наибольшей «дефектностью» кристаллической решетки.

Различный характер модифицирующего воздействия по-разному влияет на «глубину» изменений, происходящих в объеме катализатора. На рис. 4 представлена зависимость изменения скорости образования УНВ, которая ступенчато снижается во времени. Такой характер изменения скорости образования УНВ объясняется с помощью модели «послойной работы катализатора».

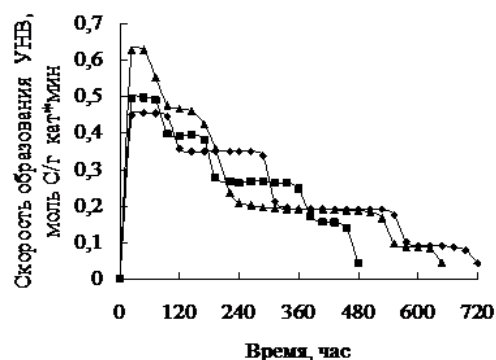


Рис. 4. Изменение скорости образования УНВ во времени. Катализатор: ♦ – К1; ■ – К2; ▲ – К3.

Из представленных на рисунке данных следует, что термическая обработка катализатора в инертной среде (катализатор К2) приводит к изменениям, затрагивающим весь объем катализатора. Именно этим объясняется то, что скорость образования УНВ для каждой из ступеней на этом катализаторе выше по сравнению с исходным контактом.

В результате УФ-облучения модификации подвергается только поверхность контакта. Поэтому скорость образования углерода на первых двух ступенях в случае катализатора К3 больше, чем скорость образования углерода на исходном контакте, но по мере вовлечения модифицированных слоев катализатора в состав продукта катализатор перестает отличаться от исходного.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что газ электрокрекинга может быть использован для получения УНВ. Варьируя условия синтеза и осуществляя модификацию катализатора, можно добиться увеличения выхода продукта. При этом повышение выхода УНВ при модификации катализатора зависит от используемого воздействия.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Baker R.T.K., Barber M.A., Harris P.S. Nucleation and growth of carbon deposits from nickel catalyzed decomposition of acetylene // J. Catal. 1972. V. 26. P. 51–58.
2. Su M., Zheng B., Liu K. A scalable CVD method for synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity // J. Chem. Phys. Lett. 2000. V. 322. P. 321–326.
3. Louis B., Gulino G., Vieira R., Amadou J., Dintzer T., Galvagno S., Centi G., Ledoux M., Phm-Huu C. High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst // Catalysis Today. 2005. V. 102. P. 23–28.
4. Li Q., Yan H., Zhang J., Liu Z. «Pulsed» CVD growth of single-walled carbon nanotubes // Carbon. 2003. V. 41. P. 2873–2884.
5. Couteau E., Hernadi K., Seo J., Tien-Nga L., Miko C., Gaal R., Foffo L. CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO_3 catalysts support for large-scale production // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 378. P. 9–17.
6. Li W.Z., Wen J.B., Sennett M., Ren Z.F. Clean double-walled carbon nanotubes synthesis by CVD // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 368. P. 299–306.
7. Tang S., Zhong Z., Xiong Z., Sun L., Liu L., Lin J., Shen Z. X., Tan K. L. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH_4 over Mo/Co/MgO catalysts // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. P. 19–26.
8. Perez-Mendoza M. Influence of molybdenum on the chemical vapour deposition production of carbon nanotubes // Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 224–226.
9. Bacsa R., Laurent C., Peigney A., Vaugien T., Flahaut E., Bacsa W., Rousset A. Solid-solution precursors for the large-scale synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition // Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 2666–2669.
10. Herrera J.E., Balzano L., Borgna A., Alvarez W.E., Resasco D.E. Relationship between the structure/composition of Co-Mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by CO disproportionation // J. Catal. 2001. V. 204. P. 129–131.
11. Herrera J.E., Resasco D.E. Role of Co-W interaction in the selective growth of single-walled carbon nanotubes from CO disproportionation // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 3738–3742.
12. Французов В.К., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Мензлеева М.Ф., Теплицкая И.В. Изучение макрокинетических особенностей процесса образования волокнистого углерода в реакторе сыпного типа // Хим. промышленность. 1997. № 9. С. 13–16.

PRODUCTION OF CARBON NANOFIBERS FROM ORGANIC RAW MATERIALS ELECTROCRACKING GAS

A.I. Nikolaev[@], B.V. Peshnev

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: nicolaevai@mail.ru

The article presents the results of research on the preparation of carbon nanofibers from an acetylene-containing gas formed as a result of the disposal of liquid industrial organic waste in the electrocracking process. It is shown that the electrocracking gas can be used for the production of carbon nanofibers. By changing the conditions of the synthesis and modifying the original catalyst it is possible to influence the increase of the output of carbon nanofibers.

Key words: carbon nanofibers, electrocracking, electrocracking gas.